

DOCKET NO.: 268687US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Stephan HUEFFER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13204

INTERNATIONAL FILING DATE: November 25, 2003

FOR: PRODUCTION OF A SEMIFINISHED LEATHER PRODUCT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <b><u>COUNTRY</u></b> | <b><u>APPLICATION NO</u></b> | <b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany               | 102 55 095.6                 | 26 November 2002             |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13204. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/PTO

11 APR 2005

Isenbruck Bösl Hörschler  
Wichmann Huhn Patentanwälte  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

26. Feb. 2004

To:

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

ISENBRUCK, Günter  
Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann  
Huhn, Patentanwälte  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim  
Germany

|       |    |
|-------|----|
| B1    |    |
| B2    |    |
| B3    |    |
| Sekr  | 10 |
| EDV   |    |
| Abig. |    |

|  |   |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>17 February 2004 (17.02.2004)    |   |
| Applicant's or agent's file reference<br>B02/0735PC                  | IMPORTANT NOTIFICATION  |
| International application No.<br>PCT/EP2003/013204                   | International filing date (day/month/year)<br>25 November 2003 (25.11.2003) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>26 November 2002 (26.11.2002)             |
| Applicant<br>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al                           |   |

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u>      | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office<br/>or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt<br/>of priority document</u> |
|---------------------------|---------------------------------|---|---|
| 26 Nove 2002 (26.11.2002) | 102 55 095.6                    | DE  | 04 Febr 2004 (04.02.2004)                       |

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.75

Authorized officer

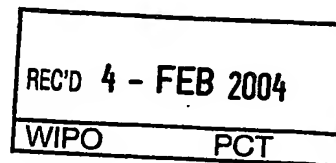
Aurora CENDANA (Fax : 338 89 75)

Telephone No. (41-22) 338 9905

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP03/13204

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 55 095.6

**Anmeldetag:** 26. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates

**IPC:** C 14 B 3/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*W. Wehner*

Wehner

BASF Aktiengesellschaft

26. November 2002  
B02/0735 IB/HKE/arw

5

---

**Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates**

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates.

10

In der Lederindustrie muss die leicht verderbliche Rohware, die Tierhaut, in einen biologisch und mechanisch stabilisierten Zustand übergeführt werden, um lager- und transportfähig zu werden. Hierfür werden Leder-Halbfabrikate durch Vorgerbung in der Regel nach den folgenden zwei, grundsätzlich verschiedenen Verfahren hergestellt:

15

Zum einen durch Vorgerbung mit chromhaltigen Gerbstoffen zum sogenannten wet blue-Halbfabrikat und zum anderen durch chromfreie Vorgerbung zum sogenannten wet white-Halbfabrikat.

20

Leder-Halbfabrikate können in feuchtem Zustand mit Bioziden versetzt werden und dann, sofern während Transport und Lagerung eine Maximaltemperatur von 25°C nicht überschritten wird, bis zu ca. 1 Jahr lang gelagert werden.

25

Wet blue-Halbfabrikate haben den Nachteil, dass sie bereits chromhaltig sind, d.h. dass eine Weiterverarbeitung zu einem chromfreien Leder nicht möglich ist und die Abfälle aus der Weiterverarbeitung, zum Beispiel dem Falzen, aufwändig aufgearbeitet bzw. deponiert werden müssen. Darüber hinaus kann ihr Wassergehalt nicht unter einen Wert von etwa 40 bis 80 Gew.-% reduziert werden, da sich beim Trocknen auf niedrigere Wassergehalte das Hautbild irreversibel verändert: Falten werden fixiert, spätere Färbeversuche führen zu einem unegalten Erscheinungsbild, d.h. die Qualität wird durch Trocknungsversuche auf niedrigere Wassergehalte irreversibel verschlechtert. Eine Rückweichung ist ohne Qualitätsminderung nicht möglich.

30

Wet white-Halbfabrikate haben demgegenüber den Vorteil, dass sie nicht mit dem Schwermetall Chrom belastet sind, sie sind jedoch überaus anfällig auf Befall von

Mikroorganismen, insbesondere von Schimmelpilzen, und gelten daher als praktisch nicht transportierbar.

5 Wet white-Halbfabrikate können darüber hinaus praktisch nicht auf einen Wassergehalt unterhalb von etwa 40 bis 80 Gew.-% getrocknet werden, da sie hornartig aufrocknen unter Faserverklebung und eine Rückweichung somit unmöglich ist.

10 Bekannte Leder-Halbfabrikate müssen unter Zusatz von Bioziden biologisch stabilisiert werden. Der Einsatz von Bioziden, die zur Stabilisierung der Leder-Halbfabrikate bislang notwendig waren, ist jedoch abgesehen von ihrem Preis, nicht unproblematisch, da Biozide zum Teil auch für den Menschen toxisch, sensibilisierend oder allergen wirken können und/oder toxikologisch bedenkliche Stoffe, insbesondere Formaldehyd, abspalten.

15 Das Hauptproblem in Verbindung mit bekannten Leder-Halbfabrikaten ist somit, dass ein gewisser Wasseranteil nicht unterschritten werden darf, wenn die Qualität des in den nachfolgenden Verfahrensschritten herzustellenden Leders nicht beeinträchtigt werden soll. Andererseits führt jedoch dieser noch relativ hohe Wassergehalt zu entsprechend hohen Transportkosten und insbesondere zu einer eingeschränkten Transport- und Lagerfähigkeit, da derartige Leder-Halbfabrikate ideale Nährböden für Mikroorganismen  
20 sind.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten zu entwickeln, die diesen gegenläufigen Anforderungen gerecht werden, d.h. den Wassergehalt in einen Bereich senken, in dem kein Befall durch Mikroorganismen mehr  
5 droht und gleichzeitig die Qualität des Leder-Halbfabrikates nicht beeinträchtigt wird.

Die EP-B 0 281 486 beschreibt ein Verfahren zur biologischen Stabilisierung von gepickelten Blößen, wonach ein Rest-Wassergehalt von nur etwa 20 Gew.-% erreicht werden kann, indem Wasser durch eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe der  
30 Polyalkohole, der Kondensate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und der Kondensate von Alkylphenolen mit Ethylenoxid ersetzt wird. Dieses Verfahren hat jedoch den wesentlichen Nachteil, dass zur Stabilisierung des Halbfabrikates Substanzen mit oberflächenaktiven Eigenschaften eingebracht werden, die den Grundcharakter des Halbfabrikates festlegen und sich auf nachfolgende Gerbschritte, beispielsweise durch  
35 Beeinflussung der Fettverteilung, negativ auswirken. Darüber hinaus weisen derartige Halbfabrikate eine relativ niedrige Schrumpftemperatur im Bereich von etwa 50°C auf.

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines biologisch stabilen Leder-Halbfabrikates zur Verfügung zu stellen, das umweltfreundlich ist, die Qualität des Halbfabrikates und daraus hergestellter Endprodukte nicht beeinträchtigt und keinerlei Einschränkungen in der weiteren Verarbeitung vorgibt.

5

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch Vorgerbung mit einem chromfreien Gerbstoff gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zur Vorgerbung zusätzlich ein Tonmineral einsetzt, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist, und dass man die vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, trocknet.

20

Es wurde überraschend gefunden, dass Leder-Halbfabrikate, die durch Vorgerbung unter Verwendung von feinteiligen Tonmineralen, mit den oben definierten Teilchendurchmessern, locker, faserisoliert auf Trocknen und nach der Trocknung problemlos mit reinem Wasser ohne Zusätze rückweichbar sind.

30

Tonminerale, die nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, sind als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 37 259 bekannt.

35

Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen bilden stabile Formulierungen für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, die verbesserte Eigenschaften des damit erhaltenen Leders gewährleisten.

Für die Delaminierung zur Bestimmung des zahlenmittleren Teilchendurchmessers ist eine Behandlung mit einer ausreichenden Menge, in der Regel etwa 950 ml Wasser bezogen auf 50 g des Tonminerals bei 50°C und kräftigem Rühren, mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s, bevorzugt von 10 bis 20 m/s, 30 Minuten lang erforderlich, wobei das Tonmineral im Wasser dispergiert wird. Hierfür kann beispielsweise ein Rotor-Stator-Ultraturrax<sup>®</sup>-Mischer der Fa. IKA eingesetzt werden. Durch diese Behandlung soll sichergestellt werden, dass das Tonmineral solange delaminiert wird, bis sich die Teilchengröße nicht mehr verändert.

- 10 Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung mit einem Analysegerät der Firma Malvern, Typ Malvern 2000.

Es wird angenommen, dass für die Wirkung der Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen die Wechselwirkung derselben mit den Kollagenketten der Haut wesentlich ist. Diese Wechselwirkung ist beispielsweise über Wasserstoffbrücken zwischen Kollagen und den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Tonminerale möglich. Es wurde überraschend gefunden, dass Tonminerale mit den definierten Teilchengrößen irreversibel in die Haut eingelagert werden.

20 Tonminerale sind Verwitterungsprodukte aus primären Alumosilikaten, das heißt aus Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Silicium ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während Aluminium in oktaedrischer Koordination vorliegt. Tonminerale gehören weitaus überwiegend zu den Phyllosilikaten auch als Schichtsilikate oder Blattsilikate bezeichnet, in einigen Fällen aber auch zu den Band-Silikaten (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 4651 und 4652).

30 Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist es besonders vorteilhaft, wenn das Tonmineral ein Phyllosilikat ist. Bevorzugt kann das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit, Saponit, Vermiculit, Hallosit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit oder eine organisch modifizierte Variante derselben, sein.

35 Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder

Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose. Durch diese Behandlung wird unter anderem die Delaminierung des Tonminerals, insbesondere Schichtsilikats, unterstützt.

5

Zusätzlich zum Tonmineral wird für die Vorgerbung ein chromfreier Gerbstoff eingesetzt, bevorzugt ein Aldehydgerbstoff, ein Isocyanat, ein Aluminiumsalz, ein Oxazolidin oder Tetrakishydroxymethylphosphoniumchlorid.

- 10 Bevorzugt werden Tonminerale eingesetzt, die einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  aufweisen.

- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die unter Verwendung eines feinteiligen Tonminerals vorgegerbten Tierhäute auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, getrocknet, bevorzugt auf einen Wassergehalt im Bereich von 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates.

- 20 Indem der Wassergehalt auf einen Wert unterhalb von 45 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 35 Gew.-%, eingestellt wird, wird ein Zustand der vorgegerbten Tierhaut erreicht, der biologisch weitgehend stabil ist und dennoch problemlos rückgeweicht werden kann, ohne Beeinträchtigung der Qualität der daraus hergestellten Endprodukte.

Der Trocknungsschritt ist bezüglich der Verfahrensbedingungen grundsätzlich nicht eingeschränkt: getrocknet werden kann bei Umgebungstemperatur und -druck, unter Vakuum und/oder erhöhter Temperatur, bevorzugt durch Spanntrocknung. Durch Spanntrocknung werden weitgehend ebene, somit gut stapelbare Halbfabrikate erhalten.

- 30 Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Bearbeitungsschritt auf, das man das getrocknete Leder-Halbfabrikat durch Behandeln mit Wasser oder der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels, insbesondere einem amphoteren bzw. kationischen Polymer, bevorzugt durch Besprühen, auf einen Wassergehalt im Bereich von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, rückweicht.

- 35 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch die Saugfähigkeit des weitgehend getrockneten Leder-Halbfabrikates bedingt: so werden wässrige Lösungen schwach Haut-affiner Gerberei-Hilfsmittel physikalisch aufgenommen und gleichmäßig in



innere Hautbereiche transportiert und verteilt, was bislang aufgrund des vergleichsweise geringen chemischen Potentials beim Arbeiten in einer wässrigen Flotte zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt hat. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder-Halbfabrikat kann somit in einem weiteren Bearbeitungsschritt mit der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels befeuchtet werden, das über physikalische Kräfte, insbesondere Osmose, in das Leder-Halbfabrikat aufgenommen wird, bevorzugt meist wässrigen Lösungen von Proteinen, insbesondere Protein-Hydrolysaten oder Polymeren. Dies kann vorteilhaft gleichzeitig mit dem Schritt der Rückweichung durch Aufsprühen oder Tauchen erfolgen.

Erfindungsgemäß wird somit ein Leder-Halbfabrikat zur Verfügung gestellt, das in Bezug auf die weitere Verarbeitung zu Endprodukten völlig offen ist. Bis zur Stufe des Leder-Halbfabrikates kann chromfrei gearbeitet werden, wobei die weitere Bearbeitung sowohl chromfrei als auch durch Chromgerbung möglich ist. Das Leder-Halbfabrikat kann sowohl vor dem Trocknen als auch nach dem Rückweichen gefalzt werden, wobei stets chromfreie Falzspäne anfallen. Der Abfall beim Falzen, der bis zu 30% des dem Falzen zugeführten Materials betragen kann, ist unproblematisch, weil chromfrei, muss also nicht als Sondermüll entsorgt werden, sondern kann im Gegenteil als Dünger einer stofflichen Verwertung zugeführt werden.

Ein weiterer Vorteil ist, dass Hautfehler bzw. qualitätsbeeinträchtigende Abnormitäten der Haut auf den getrockneten Halbfabrikaten im Sinne der Fehlererkennung besser beobachtbar sind und somit die Sortierung hinsichtlich der Hautqualität einfacher, schneller und mit verbesserter Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist der reduzierte Wasseranteil, der zu offensichtlichen ökonomischen Vorteilen bezüglich des Transports und der Lagerung führt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

### **Vergleichsbeispiel V0 und Beispiele B1 bis B5**

Die im Folgenden unter ihren Markennamen aufgeführten Handelstypen sind Produkte der BASF AG, Ludwigshafen.

**Vergleichsbeispiel V0:**

- Auf eine Stärke von 3 mm gespaltene Kernstücke gepickelter Rinderhälften wurden bei einem pH-Wert von 2,8 - 3,0 und Raumtemperatur nacheinander mit 3% Relugan<sup>®</sup> GT 24, eine Glutardialdehyd-Lösung, 60 Minuten lang und anschließend mit 3% eines 50%igen, flüssigen Sulfongerbstoffes behandelt. Nach einer Walkzeit von 90 Minuten wurde mit einer 2:1-Mischung aus Tamol<sup>®</sup> NA und Natriumformiat auf pH 3,8 bis 4,0 abgestumpft.

**Beispiele B1 bis B5:**

10

Abweichend von der unter V0 beschriebenen Vorgerbung wurden den Flotten zusammen mit der Glutardialdehyd-Lösung bzw. unmittelbar nach der Zudosierung jeweils 2 Gew.-%, bezogen auf das Pickelgewicht, die nachfolgend aufgeführten Tonminerale zugesetzt.

- 15 Die morphologischen Kenngrößen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt. Die mittlere Teilchengröße der Tonminerale wurde durch Laserbeugung/Lichtstreuung an frisch bereiteten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von jeweils 5% nach ISO 13320-1 bestimmt.

- 20 Flottenauszehrung und Falzbarkeit wurden visuell nach einer Notenskala von 1 bis 5 beurteilt. Die Schrumpftemperatur wurde nach DIN 53336 bestimmt, die in folgenden Punkten, wie nachstehend aufgeführt, modifiziert wurde:

Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm · 1 cm, die Dicke wurde nicht bestimmt;

Punkt 4.2: es wurde nur eine anstelle von 2 Proben pro Ledermuster geprüft;

Punkt 6: entfiel;

Punkt 7: die Trocknung im Vakuum-Exsikkator entfiel und

Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur abgelesen.

30

35

Tabelle 1:

|                             | Silikat/Typ    | Mittlere<br>Teilchen-<br>größe<br>[µm] | Flotten-<br>auszehrung<br>[Note 1-5] | Falzbarkeit<br>[Note 1 – 5] | Schrumpf-<br>temperatur<br>[°C] |
|-----------------------------|----------------|--|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Vergleichs-<br>beispiel, V0 | -              | -                                      | 3                                    | 3                           | 76                              |
| Beispiel B1                 | Kaolin         | 2,3                                    | 3,5                                  | 3                           | 77                              |
| Beispiel B2                 | Montmorillonit | 1,3                                    | 2                                    | 2,5                         | 78                              |
| Beispiel B3                 | Bentonit       | 1,1                                    | 2                                    | 2,0                         | 81                              |
| Beispiel B4                 | Muscovit       | 1,8                                    | 2,5                                  | 1,5                         | 79                              |
| Beispiel B5                 | Montmorillonit | 0,6                                    | 1,5                                  | 1                           | 82                              |

- 5 Die Tabelle zeigt überwiegend verbesserte Werte in der Flottenauszehrung, Falzbarkeit und Schrumpftemperatur für die Beispiele B1 bis B5, bezogen auf das Vergleichsbeispiel V0.

10 Die nach V0 bzw. B1 bis B5 erhaltenen Halbfabrikate wurden getrocknet und anschließend nachgegerbt. Hierzu wurden die nach dem Vergleichsbeispiel V0 und den Beispielen B1 bis B5 erhaltenen Häute abgewalkt, auf 1,5 bis 1,7 mm gefalzt und in je vier gleichgroße Streifen zu je etwa 1 kg geschnitten.

15 In den nachfolgend mit dem Buchstaben a gekennzeichneten Vergleichsversuchen wurde je ein Streifen in feuchtem Zustand belassen, d.h. über Nacht auf Bock gelegt und anschließend mit den anderen Streifen der entsprechenden Versuchsreihe weiter verarbeitet.

20 In den mit dem Buchstaben b gekennzeichneten Versuchen wurde je ein Streifen an der Luft bei 25°C getrocknet, in den mit dem Buchstaben c gekennzeichneten Versuchen wurde je ein Streifen mit Klammern auf einem Rahmen fixiert bzw. gespannt und bei 45°C im Luftstrom getrocknet. Schließlich wurde in den mit dem Buchstaben d gekennzeichneten Beispielen je ein Streifen in einem Vakuumtrockner 10 Minuten lang bei

45°C und 80 mbar getrocknet. Das Restwasser wurde mit einem Feuchtigkeitsmeßgerät Typ Aqua-Boy® LMIII der Fa. Schröder Prüfmaschinen KG, Weinheim bestimmt.

5 Zur Beurteilung der Qualität der getrockneten Halbfabrikate wurden dieselben einer Nachgerbung in Richtung Möbelleider unterworfen.

Die vorgegebenen und getrockneten Hautstreifen wurden 3 Minuten lang in einem Faß zusammen mit, bezogen auf das Trockengewicht, 300% Wasser, gewalkt. Das Rückweichverhalten wurde durch eine Notenskala von 1 bis 5 beurteilt, wobei eine gute  
10 Benotung anzeigt, dass eine geschmeidige, saugfähige Haut ohne weitere mechanische Behandlung erhalten wurde. Note 5 zeigt eine irreversible Verhornung des Gewebes an.

Das Faserbild der Fleischseite wurde nach einer Notenskala von 1 bis 5 bewertet. Note 5 steht auch hier für eine inhomogene Fasermorphologie mit einem hohen Anteil an  
15 Faserverklebungen.

Für die Nachgerbung wurden 20% Relugan® SI dosiert und bei 30°C 10 Minuten lang gewalkt, anschließend 20% Densodrin® PS, das man über weitere 90 Minuten einwirken ließ. Des Weiteren wurden 8% Basyntan® SW und 4% Luganil® Braun NGB verwendet.  
20 Es folgte eine Absäuerung auf pH 3,6 mit 3% Ameisensäure über 30 Minuten. Die Versuchsstreifen der a-Serien wurden mit auf etwa 50% reduzierten Mengen an Chemikalien in Gerberei-Hilfsmitteln versetzt.

Die Leder wurden 2 x mit 500% Wasser gewaschen, abgewelkt, an der Luft getrocknet und  
5 gestollt. Die Bewertung der Leder hinsichtlich der Qualitätseigenschaften Fülle, Egalität und Narbenfestigkeit erfolgte nach einer Notenskala von 1 bis 5. Die Zugfestigkeit wurde nach DIN 53328 bestimmt.

Tabelle 2:

30

|     | Wasser-<br>gehalt<br>[%] | Faserbild<br>(Fleisch-<br>seite<br>trocken) | Rück-<br>weichung<br>[Note 1-5] | Fülle<br>[Note 1-5] | Egalität<br>[Note<br>1-5] | Zug-<br>Festig-<br>keit<br>[N] | Narben-<br>festig-<br>keit<br>[Note 1-5] |
|-----|--------------------------|---|---------------------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--|
| V0a | 56                       | -   | -                               | 3,5                 | 3                         | 226                            | 3,5                                      |
| V0b | 27                       | 5   | 5                               | -                   | -                         | -                              | -  |

|     |    |     |     |     |     |     |     |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V0c | 25 | 5   | 5   | -   | -   | -   | -   |
| V0d | 28 | 5   | 5   | -   | -   | -   | -   |
| V1a | 54 | -   | -   | 3   | 2   | 240 | 3   |
| B1b | 24 | 2,5 | 2   | 2,5 | 2   | 232 | 2,5 |
| B1c | 25 | 2   | 3   | 2,5 | 1,5 | 230 | 2   |
| B1d | 21 | 2,5 | 3,5 | 3   | 2   | 239 | 3   |
| V2a | 58 | -   | -   | 2,5 | 2,5 | 256 | 2   |
| B2b | 23 | 2   | 2   | 1,5 | 2   | 251 | 2   |
| B2c | 23 | 2   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 230 | 2   |
| B2d | 22 | 3   | 2   | 2   | 2,5 | 248 | 2,5 |
| V3a | 60 | -   | -   | 2   | 2   | 243 | 2,5 |
| B3b | 25 | 2   | 2   | 2   | 2   | 234 | 2   |
| B3c | 24 | 1,5 | 2   | 1,5 | 1,5 | 228 | 2   |
| B3d | 21 | 2,5 | 2,5 | 2   | 2   | 230 | 3   |
| V4a | 57 | -   | -   | 1,5 | 2   | 274 | 1,5 |
| B4b | 26 | 1   | 2   | 1,5 | 1,5 | 265 | 2   |
| B4c | 23 | 1   | 1   | 2   | 1   | 260 | 1   |
| B4d | 23 | 2   | 1,5 | 2   | 1,5 | 268 | 1,5 |
| V5a | 56 | -   | -   | 1   | 2   | 269 | 2,5 |
| B5b | 22 | 1,5 | 1   | 1,5 | 1,5 | 274 | 2   |
| B5c | 24 | 2   | 1   | 1   | 1   | 267 | 1,5 |
| B5d | 21 | 2,5 | 1,5 | 2   | 1   | 276 | 1,5 |

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass in den Vergleichsversuchen V0b bis V0d die Trocknung zu einer extremen Qualitätsverschlechterung im Faserbild der Fleischseite und zur Faserverklebung bei der Rückweichung führte. Aus den getrockneten Versuchsstreifen der Serie V0 konnten keine Leder-Endprodukte erhalten werden.

Der Vergleich der a-Serien (ohne Trocknung) mit den getrockneten Versuchsstreifen der Serien b bis d zeigt überwiegend eine Verbesserung der Qualitätsmerkmale Fülle, Egalität, Narbenfestigkeit und Zugfestigkeit der nachgegerbten Endprodukte.

### **Beispiele 6 bis 9: Nachgerbung mit chromhaltigen Gerbstoffen in Richtung Schuhleder**

5 Vier gepickelte Rinderhälften mit der Spaltstärke 3,0 mm wurden nach dem vorstehend unter Vergleichsbeispiel V0 beschriebenen wet white-Standardverfahren in das entsprechende Halbfabrikat übergeführt.

10 In Vergleichsbeispiel V6 enthielt die Gerbflotte kein Tonmineral, wogegen in den Beispielen 7 bis 9 je 2,5% Montmorillonit-Pulver, entsprechend Beispiel B5, eingesetzt wurde.

15 Die vorgegerbten Häute wurden nach dem Abwelken auf 1,6 bis 1,8 mm gefalzt. Die Häute aus Beispiel B8 und B9 wurden über Nacht auf einem Spannrahmen bei 45°C getrocknet und die Häute aus dem Vergleichsbeispiel V6 und dem Beispiel B7 wurden dagegen bis zur Weiterverarbeitung vor der Austrocknung geschützt.

20 Die Rückweichung erfolgte in Beispiel B8 durch Tauchen mit Wasser (150%) in einer entsprechenden Wanne. In Beispiel B9 wurde die Haut durch Besprühen mit einer 20%igen Lösung eines aus Lederabfällen gewonnenen Proteinhydrolysates geweicht und anschließend 2 Stunden über Bock gelegt.

Die Weiterverarbeitung der Hälften erfolgte anschließend in je einem Faß zusammen mit 150% Wasser, bezogen auf das Falzgewicht, ca. 0,3% Ameisensäure, auf einen pH von 3,2 bis 3,5 und 5% Chromitan® B, wobei die Leder bei 30°C 90 Minuten lang im Faß gewalkt wurden. Anschließend wurde mit Natriumbicarbonat auf pH 3,9 bis 4,1 abgestumpft, nach dem Wechsel der Flotte (100%) bei 25 bis 35°C 1% des Farbstoffes Luganil® Braun zudosiert und 10 Minuten lang gewalkt.

30 Danach wurden 3% Polymergerbstoff Relugan® RV, 5% Sulfongerbstoff Basyntan® DLX und 2% Harzgerbstoff Relugan® DLF zugegeben und erneut 20 Minuten bei 10 Umdrehungen pro Minute im Faß gewalkt. Des Weiteren wurde die Haut über 40 Minuten mit 3% Vegetabilgerbstoff Mimosa®, gefolgt von weiteren 2% des Farbstoffes Mimosa® über 40 Minuten behandelt.

35 Es wurde mit Ameisensäure auf pH 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach 20 Minuten wurde die Flotte abgelassen und mit 200% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100% Wasser bei

50°C 5% Lipodermlicker® CMG und 2% Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wurde mit 1% Ameisensäure abgesäuert.

Die gewaschenen Leder wurden abgewelkt, getrocknet und gestollt und nach den in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Qualitätsmerkmalen beurteilt.

Die Chrom-Auszehung (in %) bezieht sich auf die jeweils angebotene Chrommenge. Die Chromkonzentration der Flotten wurde titrimetisch bestimmt. Die Flotten-Auszehung bezieht sich auf Stoffe, die in weiteren Schritten der Nachgerbung eingesetzt werden, insbesondere Harzgerbstoffe, Fettungsmittel oder Farbstoffe, wobei jeweils nach der Färbung und Fettung Proben gezogen und visuell beurteilt wurden.

Tabelle 3:

|    | Cr-Aus-<br>zehung<br>[%] | Flotten-<br>Aus-<br>zehung | Fülle | Narben-<br>festig-<br>keit | Weich-<br>heit | Zug-<br>Festig-<br>keit*<br>[N] | Stich-<br>ausreiss-<br>kraft **<br>[N] | Egalität | Narben-<br>bild |
|----|--------------------------|----------------------------|-------|----------------------------|----------------|---------------------------------|--|----------|-----------------|
| V6 | 82                       | 3                          | 3     | 2,5                        | 2,5            | 298                             | 231                                    | 3        | 3               |
| B7 | 89                       | 2                          | 1,5   | 1,5                        | 2              | 323                             | 248                                    | 2,5      | 2               |
| B8 | 91                       | 1,5                        | 2     | 2                          | 1              | 309                             | 256                                    | 1,5      | 2               |
| B9 | 93                       | 1,5                        | 1,5   | 2                          | 1,5            | 318                             | 253                                    | 1,5      | 1,5             |

Die Tabelle zeigt, dass in den Beispielen B7 bis B9 sämtliche Ledereigenschaften gegenüber dem Vergleichsbeispiel V6 verbessert sind und darüber hinaus die Flottenauszehung ebenfalls verbessert ist.

BASF Aktiengesellschaft

26. November 2002  
B02/0735 IB/HKE/arw**Patentansprüche**

5

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch Vorgerbung mit einem chromfreien Gerbstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Vorgerbung zusätzlich ein Tonmineral einsetzt, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, größeren Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist, und dass man die vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates, trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den chromfreien Gerbstoff für die Vorgerbung aus der nachstehend Aufzählung auswählt: Aldehydgerbstoffe, insbesondere Glutaraldehyd, Isocyanate, Aluminiumsalze, Oxazolidine oder Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die vorgegerbte Tierhaut auf einen Wassergehalt von 15 bis 35%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikats, trocknet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Tonmineral mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Tonmineral vor oder während des Einsatzes desselben in der Vorgerbung mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat,



organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit, Saponit, Vermiculit, Hallosit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, oder eine organisch modifizierte Variante derselben, ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Trocknen bei Umgebungstemperatur und -druck, unter Vakuum und/oder erhöhter Temperatur, bevorzugt durch Spanntrocknen, durchführt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es den weiteren Verfahrensschritt aufweist, dass man das Leder-Halbfabrikat mit der wässrigen Lösung eines Gerberei-Hilfsmittels befeuchtet, das über physikalische Kräfte, insbesondere Osmose, in das Leder-Halbfabrikat aufgenommen wird, bevorzugt mit der wässrigen Lösung eines Proteinhydrolysates.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es den weiteren Bearbeitungsschritt aufweist, dass man das getrocknete Leder-Halbfabrikat durch Behandeln mit Wasser oder mit der wässrigen Lösung oder Suspension eines Gerberei-Hilfsmittels, beispielsweise eines amphoteren oder kationischen Polymers, bevorzugt durch Besprühen, auf einen Wassergehalt im Bereich von 50 bis 80%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikats, rückweicht.

BASF Aktiengesellschaft

26. November 2002  
B02/0735 IB/HKE/arw**Zusammenfassung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Leder-Halbfabrikates aus einer Tierhaut durch Vorgerbung unter Verwendung eines chromfreien Gerbstoffes und eines Tonminerals, das nach 30-minütigem Rühren in Wasser bei 50°C mit einer Rotorumlaufigeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 25 m/s einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist und Trocknen der vorgegerbten Tierhaut auf einen Wassergehalt von 5 bis 45%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Leder-Halbfabrikates.